

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



XP-002256334

FD-302 (Rev. 11-27-70)

FD-302-100

1-2

2

PN - JP61215610 A . 19860925 JP 1985-56108 19850322

AB - Hydroxyalkyl or glycidyl (meth)acrylates are treated with H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, its esters, or BO<sub>x</sub> and polymd. to give the title resins, contg. 0.2-6% B. Thus, 3 mol 2-hydroxyethyl methacrylate and 1 mol H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> were esterified 3 h at 80.degree. and polymd. to a polymer with neutron shielding 1200% of that of poly(Me methacrylate).

RL: USES (Uses)

(neutron shields, manuf. of transparent)

RN - 106946-68-3 CAPLUS

CN - 2-Propenoic acid, 2-methyl-, borylidynetriss(oxy-2,1-ethanediyl) ester,  
homopolymer (9CI) (CA INDEX NAME)

CM 1

CRN 42175-72-4  
CME C18 H27 B 09

$$\begin{array}{ccccccc} \text{H}_2\text{C} & & \text{O} & & & & \\ | & & | & & & & \\ : & & : & & & & \\ : & & : & & & & \\ : & & : & & & & \\ | & & | & & & & \\ \text{Me} \cdots \text{C} & \cdots & \text{C} & \cdots & \text{O} & \cdots & \text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{O} \end{array}$$
[illegible]

Page 1-A

$$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ : \quad : \\ : \quad : \\ : \quad : \\ \text{C} \cdots \text{C} \cdots \text{Me} \end{array}$$

Page 1-B

RN 106946-69-4 CAPLUS

CN 2-Propenoic acid, 2-methyl-, borylidymetris (oxy-2,1-ethanediyl) ester,  
polymer with ethenylbenzene (9CI) (CA INDEX NAME)

CM 1

CRN 42175-72-4  
CME C18 H27 B 09

$$\begin{array}{ccccccccccc} & \text{H}_2\text{C} & & \text{O} & & & & & & & \\ & \vdots & & \vdots & & & & & & & \\ & \vdots & & \vdots & & & & & & & \\ & \vdots & & \vdots & & & & & & & \\ & \vdots & & \vdots & & & & & & & \\ \text{Me} \cdots & \text{C} & \cdots & \text{C} & \cdots & \text{O} & \cdots & \text{CH}_2 & \cdots & \text{CH}_2 & \cdots & \text{O} \end{array}$$
$$\begin{array}{ccccccc} \text{Me} & \cdots & \text{C} & \cdots & \text{C} & \cdots & \text{O} \\ & & | & & | & & | \\ & & : & & : & & : \\ & & : & & : & & : \\ & & \text{CH}_2 & & \text{O} & & \end{array}$$

$\cdots \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{B} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} \cdots$

Page 1-A

```
O      CH2
:      :
:      :
:      :
....C....C....Me
```

Page 1-B

CM 2

CRN 100-42-5

CMF C8 H8

H2C ::::::::::CH .....Ph

RN 106946-70-7 CAPLUS

CN 2-Propenoic acid, 2-methyl-, borylidynetriss(oxy-2,1-ethanediyl) ester,  
polymer with methyl 2-methyl-2-propenoate (9CI) (CA INDEX NAME)

CM 1

CRN 42175-72-4

CMF C18 H27 B O9

```
      H2C      O
      :      :
      :      :
      :      :
      :      :
      :      :
Me.....C ....C .....O.....CH2.....CH2 .....O.
```

```
Me.....C .....C ....O.....CH2.....CH2.....O ...B.....O.....CH2.....CH2 .....O
:      :
:      :
:      :
CH2      O
```

Page 1-A

```
O      CH2
:      :
:      :
:      :
....C....C....Me
```

Page 1-B

CM -2

CRN 80-62-6

CMF C5 H8 O2

H2C: O

```
:      :
:      :
:      :
:      :
:      :
```

Me ....C:....C....OMe

IT \*\*\*42175-72-4p\*\*\*

RL: SPN (Synthetic preparation); PREP (Preparation)  
(prepn. of)

RN 42175-72-4 CAPLUS

CN 2-Propenoic acid, 2-methyl-, borylidynetriss(oxy-2,1-ethanediyl) ester  
(9CI) (CA INDEX NAME)

```
      H2C      O
      :      :
      :      :
      :      :
      :      :
      :      :
Me.....C ....C .....O.....CH2.....CH2 .....O.
```

```
Me.....C .....C ....O.....CH2.....CH2.....O ...B.....O.....CH2.....CH2 .....O
:      :
:      :
:      :
CH2      O
```

Page 1-A

```
O      CH2
:      :
:      :
:      :
:      :
```

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-215610

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)9月25日

C 08 F 230/06

8319-4J

審査請求、未請求 発明の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 中性子捕捉透明樹脂材料及びその製造法

⑯ 特 願 昭60-56108

⑰ 出 願 昭60(1985)3月22日

⑱ 発 明 者 井 田 浩 三 大竹市御幸町12-1 三菱レイヨン株式会社内  
⑱ 発 明 者 畔 上 清 孝 大竹市御幸町12-1 三菱レイヨン株式会社内  
⑲ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号  
⑳ 代 理 人 弁理士 小林 正雄

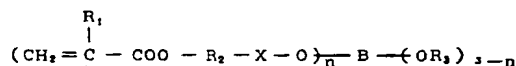
明 細 書

発 明 の 名 称

中性子捕捉透明樹脂材料及びその製造法

特 許 請 求 の 範 囲

1. 一般式



(式中 R<sub>1</sub> は水素原子又は炭素数 1～3 の炭化水素残基、R<sub>2</sub> は炭素数 2～6 の炭化水素残基、R<sub>3</sub> は水素原子又はエステル残基、X は直接結合又は基  $\begin{array}{c} | \\ -CH-CH_2- \\ | \\ OH \end{array}$ 、n は 1～3 の整数を示す)

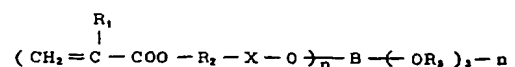
で表わされる分子中に少なくとも 1 個の (メタ) アクリロキシ基を有するホウ素含有 (メタ) アクリレート単重合体又は該単量体と共重合しうる他の単量体との共重合体を主成分とする樹脂組成物であつて、ホウ素の含有量が全樹脂組成物に対して 0.2～6.0 重量%であることを特徴とする中性子捕捉透明樹脂材料。

2. ホウ酸、酸化ホウ素又はホウ酸エステルから選ばれるホウ素化合物を、ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートと反応させて得られるホウ素含有 (メタ) アクリレートの (共) 重合体を主成分とする、特許請求の範囲第 1 項に記載の中性子捕捉透明樹脂材料。

3. ホウ酸、酸化ホウ素又はホウ酸エステルから選ばれるホウ素化合物を、グリシジル (メタ) アクリレートと反応させて得られるホウ素含有 (メタ) アクリレートの (共) 重合体を主成分とする、特許請求の範囲第 1 項に記載の中性子捕捉透明樹脂材料。

4. 質量数 10 の同位体ホウ素を 15.0% 以上含有することを特徴とする、特許請求の範囲第 1～3 項に記載の中性子捕捉透明樹脂材料。

5. 一般式



(式中 R<sub>1</sub> は水素原子又は炭素数 1～3 の炭化水

特開昭61-215610(2)

素残基、 $R_2$ は炭素数2～6の炭化水素残基、 $R_3$ は水素原子又はエステル残基、 $X$ は直接結合又は基  $-\text{CH}-\text{CH}_2-$ 、 $n$ は1～3の整数を示す)



で表わされる分子中に少なくとも1個の(メタ)アクリロキシ基を有するホウ素含有(メタ)アクリレート又は該単量体と共重合しうる他の単量体との混合物を2枚の鋳型板とその周囲に設けたガasketから構成されるセルの中に注入して鋳込重合を行うことを特徴とする、中性子捕捉透明樹脂材料の製造法。

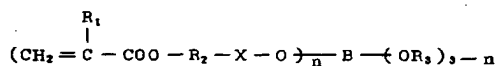
発明の詳細な説明

本発明は、ホウ素を高い濃度で含有する中性子捕捉用の透明な樹脂材料に関する。

ホウ素を含有する樹脂組成物としては、ポリエチレンにホウ素化合物を混合した樹脂組成物が知られている(特開昭57-151897号、特開昭56-122848号、特開昭56-131649号、特開昭56-133349号及

コールから形成されるホウ酸エステルを混合したものであつて、ホウ酸エステルの添加量の増加に伴い、機械的性質及び透明性を損うため、ホウ素含量は4重量%が上限にすぎない。本発明者らは、このような状況に鑑み、機械的性質及び透明性に優れかつホウ素を高濃度に含有する中性子捕捉用透明樹脂材料を求めて研究した結果、本発明を完成した。

本発明は、一般式



(式中  $R_1$ は水素原子又は炭素数1～3の炭化水素残基、 $R_2$ は炭素数2～6の炭化水素残基、 $R_3$ は水素原子又はエステル残基、 $X$ は直接結合又は基  $-\text{CH}-\text{CH}_2-$ 、 $n$ は1～3の整数を示す)



で表わされる分子中に少なくとも1個の(メタ)アクリロキシ基を有するホウ素含有(メタ)アクリレートの単独重合体又は該単量体と共重合

び特開昭57-151879号等の公報参照)。しかしこれらはいずれも基材樹脂と無機ホウ素化合物を混合しているため、光学的に不透明材料であり、用途が限定されている。一方、有機ホウ素化合物を透明プラスチックに可溶化させたホウ素含有透明プラスチックも知られている。例えば特公昭46-31847号公報には、多価アルコールをホウ酸と反応させて得られる界面活性有機ホウ素化合物の製法が記載され、このホウ素化合物をポリメチルメタクリレートに配合すると、帯電防止性を付与できることが示されている。しかしこの方法では、界面活性剤として使用するため、ポリマー中のホウ素の含有量は0.05～0.67重量%である。特開昭55-144597号公報には、多価アルコールから形成されるホウ酸エステルを含有するアルキルメタクリレート又はスチレンの重合体から成る中性子線遮蔽材料が記載されている。この遮蔽材料は、透明プラスチックであるアクリル樹脂やスチレン樹脂を基材として、これに多価アル

しうる他の単量体との共重合体を主成分とする樹脂組成物であつて、ホウ素の含有量が全樹脂組成物に対して0.2～6.0重量%であることを特徴とする中性子捕捉透明樹脂材料である。

従来はホウ酸エステル化合物を(メタ)アクリレートあるいはスチレンに相溶させ、これを重合し透明な樹脂組成物を得ていたが、本発明の樹脂材料は、ホウ素を分子中に含有する(メタ)アクリレートの(共)重合体であり、機械的性質及び透明性が優れている。

ホウ素含有(メタ)アクリレートは、例えばホウ素化合物をアルコール性水酸基又はエポキシ基を有する(メタ)アクリレートと反応させることにより得られる(特開昭57-137372号公報参照)。ホウ素化合物としてはホウ酸、酸化ホウ素又はホウ酸エステル例えばホウ酸トリアルキルが用いられる。質量数10の同位体ホウ素を15.0%以上含有するホウ素化合物を用いることが好ましい。

アルコール性水酸基を有する(メタ)アクリ

レートとしては、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレートなど、エポキシ基を有する(メタ)アクリレートとしてはグリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレートなどが用いられる。

アルコール性水酸基又はエポキシ基を有する(メタ)アクリレートの使用量は、例えばホウ酸1モルに対し、1~3モルが好ましい。(メタ)アクリレートの量がこれより少ないと、目的の樹脂組成物の透明性が損なわれる。また(メタ)アクリレートの量がこれより多いと、ホウ素含有(メタ)アクリレートの収率が低下する。

ホウ素含有(メタ)アクリレートを他の単量体と共重合させる場合は、相溶性の点から、 $n$ が3であるホウ素含有(メタ)アクリレートを用いることが好ましい。また $n$ が1又は2の場合には、非重合性のアルコール性水酸基又は

から構成された型の中に注入し、鋳込重合を行うことが好ましい。2枚の平行な鋳型板としては、鏡面硝子又は鏡面金属板が用いられる。

鋳込重合は常法により、アゾビス系、パーオキサイド系等のラジカル重合開始剤又は光重合開始剤を添加し、加熱又は光照射することにより行われる。重合に際しては必要に応じ、耐熱安定剤、紫外線吸収剤、離型剤等を添加することもできる。また樹脂組成物の用途に応じて、 $\gamma$ 線吸収能力の大きいBa、Pb、Bi等の元素、シンチレーター物質、蛍光体等を添加してもよい。

本発明の樹脂材料は、ホウ素の熱中性子に対する核反応性に由来する種々の機能を利用して、熱中性子の遮蔽、検出、中性子線ラジオグラフィなどに用いられる。

### 特開昭61-215610(3)

非重合性のエポキシ基含有化合物でエステル化したものを用いてもよい。

ホウ素含有(メタ)アクリレートとの共重合に用いられる単量体としては、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、 $\alpha$ -ヒドロキシ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェニル、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等があげられる。機械的性質及び透明性の観点からは、メタクリル酸メチル及びスチレンが好ましい。これらの単量体とホウ素含有(メタ)アクリレートの配合比は、得られる樹脂のホウ素含有量が0.2重量%以上となるようにすることが必要である。その上限は6.0重量%であり、0.2重量%以下では中性子の遮蔽能が十分でない。

本発明の中性子捕捉透明樹脂材料を製造するに際しては、前記のホウ素含有(メタ)アクリレート又はこれと他の単量体の混合物を、2枚の平行な鋳型板とその周囲に設けたガasket

#### 実施例1

フラスコに2-ヒドロキシエチルメタクリレート3モル(390g)及びホウ酸1モル(62g)を入れ、80℃で3時間攪拌下に反応させた。次いで減圧下に生成水を54g除去し、無色透明なホウ素含有メタクリレート398gを得た。このホウ素含有メタクリレートは、赤外スペクトルから、ホウ酸1分子中に3個のアルコールがエステルを形成していることが確認された。

このホウ素含有メタクリレート100gに、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.03g及び離型剤としてジオクチルスルホサクシネート・ナトリウム塩0.005gを添加し、溶解させたのち、脱気し、板厚が5mmとなるよう設定されたステンレススチール製の平板の鋳型中に注入し、この鋳型を65℃の温水に180分間浸漬したのち、120℃の空気浴に120分間滞在させて重合を完結させた。

鋳型から取り出した樹脂板はアクリル樹脂板

## 特開昭61-215610(4)

と同じく無色透明であつた。得られた樹脂組成物中のホウ素の含有量は2.8重量%、全光線透過率(ASTM-D1003-61)は92%、曲げ破壊強度(ASTM-D790-63)は540 kg/cm<sup>2</sup>、熱中性子に対する遮蔽能力は、熱中性子源として<sup>252</sup>Cfを用いた場合、比較例により得られた樹脂板の1.2倍を示した(線源に対し試料で遮蔽したときと遮蔽しないときのBFカウンター値の比)。

### 実施例2

実施例1で得られたホウ素含有メタクリレート80gにメチルメタクリレート20g、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.03g及び離型剤としてジオクチルスルホサクシネート・ナトリウム塩0.005gを添加、溶解させたのち、実施例1と同様に鋳込重合を実施した。

鋳型から取出した樹脂板はアクリル樹脂板と同じく無色、透明であつた。得られた樹脂組成物中のホウ素の含有量は2.2重量%、全光線透

有メタクリレート381.5gを得た。

赤外スペクトルの結果、得られたホウ素含有メタクリレートにおいてはメチル基が3個ともメタクリロキシエチル基にエステル交換していることが確認された。

こうして得られたホウ素含有メタクリレートを用いて実施例1と同様に重合し、熱中性子に対する遮蔽能力の大きい無色透明の樹脂板を得た。

### 実施例5

攪拌装置及び冷却コンデンサーを付したフラスコ中に、トルエン500ml、グリシジルメタクリレート4モル(568g)、水1.1モル(19.8g)及び酸化ホウ素1モル(69g)を入れて、トルエンを還流させながら2時間反応させた。次いで減圧下にトルエン及び過剰の水を留去して無色透明な重合性ホウ素化合物を得た。このホウ素化合物100gに対し、アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.05g及び離型剤としてジオクチルスルホサクシネ

過率は92%、曲げ破壊強度は720 kg/cm<sup>2</sup>、熱中性子に対する遮蔽能力は比較例の樹脂板の8倍であつた。

### 実施例3

実施例1で得られたホウ素含有メタクリレート80gにスチレン20g、アゾビスバレロニトリル0.05g及びジオクチルスルホサクシネート・ナトリウム塩0.005gを添加、溶解させ、実施例1と同様に鋳込重合を実施した。

鋳型から取出した樹脂板はアクリル樹脂板と同じく無色透明であつた。得られた樹脂組成物中のホウ素の含有量は2.2重量%、全光線透過率は90%、曲げ破壊強度は650 kg/cm<sup>2</sup>であつた。

### 実施例4

フラスコに2-ヒドロキシエチルメタクリレート3モル(390g)及びホウ酸トリメチル1モル(55.5g)を入れ、60℃で3時間攪拌下に反応させた。次いで減圧下に生成したメタノールを64g除去し、無色透明なホウ素含

有メタクリレート381.5gを得た。

### 比較例

メチルメタクリレート100gに2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.03g及びジオクチルスルホサクシネート・ナトリウム塩0.005gを添加し溶解させたのち、実施例1と同様に鋳込重合を実施し、アクリル樹脂板を得た。この樹脂板の全光線透過率は92%、曲げ破壊強度は1050 kg/cm<sup>2</sup>であつた。

出願人 三菱レイヨン株式会社

代理人 弁理士小林 正雄